

Reference (10)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273615

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01J 49/10

G01N 27/62

H01J 49/04

(21)Application number : 10-094085

(71)Applicant : HITACHI TOKYO ELECTRONICS CO  
LTD

(22)Date of filing : 23.03.1998

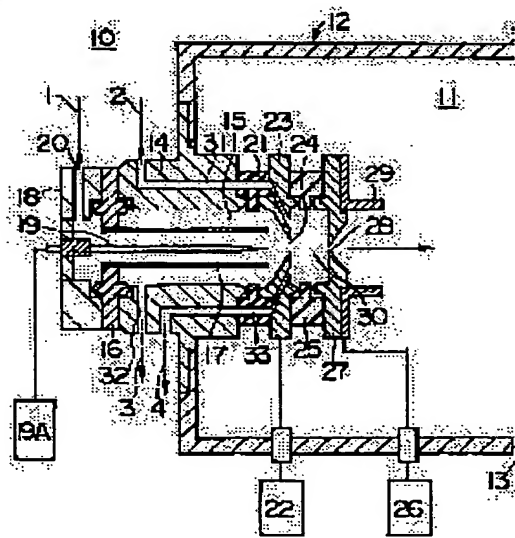
(72)Inventor : NAKANO KAZUO  
TAJIMA TAKESHI  
HASUMI KEIJI

## (54) ATMOSPHERIC IONIZATION MASS SPECTROMETRY AND DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To detect and quantitatively determine NO<sub>x</sub>(nitrogen oxides) in air at high sensitivity.

**SOLUTION:** In this mass spectrometry, Ar(argon) gas 1 for generating primary ions is introduced into an ion generating part 15 and ionized using a needle electrode 19 to produce primary ions which do not contain NO<sub>x</sub>. The primary ions are introduced into a mixing part 30, together with the primary ion generating gas, and mixed with dry air serving as sample gas 2. At the mixing part 30 the dry air is ionized through an ion-molecule reaction using the primary ions. The sample gas 2 ionized is introduced into a mass spectrometry part 11 and analyzed. Thus even if NO<sub>x</sub> are produced by the ionization of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in air components during the ion analysis of NO<sub>x</sub> contained in the air, the generation of NO<sub>x</sub> can be prevented by supplying the previously generated primary ions to the mixing part and ionizing the air, whereby trace amounts of NO<sub>x</sub> contained in the air can be analyzed at high sensitivity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-273615

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 J 49/10		H 0 1 J 49/10
G 0 1 N 27/62		G 0 1 N 27/62
H 0 1 J 49/04		H 0 1 J 49/04
		G

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平10-94085	(71)出願人	000233505 日立東京エレクトロニクス株式会社 東京都青梅市藤橋3丁目3番地の2
(22)出願日	平成10年(1998)3月23日	(72)発明者	中野 和男 東京都青梅市藤橋3丁目3番地2 日立東京エレクトロニクス株式会社内
		(72)発明者	但馬 武 東京都青梅市藤橋3丁目3番地2 日立東京エレクトロニクス株式会社内
		(72)発明者	蓮見 啓二 東京都青梅市藤橋3丁目3番地2 日立東京エレクトロニクス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 梶原 辰也

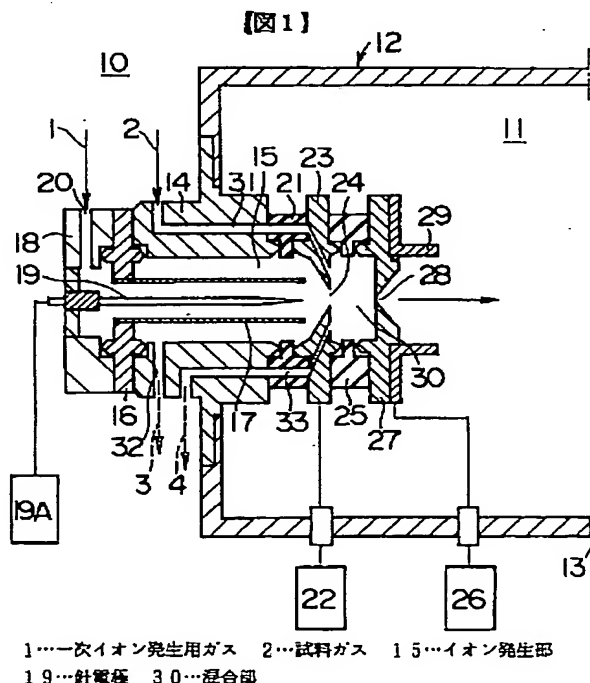
(54)【発明の名称】 大気圧イオン化質量分析方法および装置

(57)【要約】

【課題】 空気中のNO<sub>x</sub>を高感度に検出し定量する。

【解決手段】 イオン発生部15に一次イオン発生用Arガス1が導入され、針電極19でイオン化されてNO<sub>x</sub>を含まない一次イオンが生成される。一次イオンは一次イオン発生用ガスと共に混合部30に導入され、試料ガス2である乾燥空気と混合される。混合部30で乾燥空気は一次イオンによるイオン-分子反応でイオン化される。イオン化された試料ガス2は質量分析部11に導入され分析される。

【効果】 空気に含まれたNO<sub>x</sub>のイオン分析に際し、空気成分中のO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>のイオン化でNO<sub>x</sub>が生成されてしまう場合でも、予め発生させた一次イオンを混合部に供給して空気をイオン化させることでNO<sub>x</sub>の生成を防止できるため、空気に含まれた微量のNO<sub>x</sub>を高感度に分析できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン発生部に一次イオン発生用ガスを供給して一次イオンを予め発生させ、この一次イオンをイオン発生部から混合部に供給し、混合部においてこの一次イオンと混合部に供給された試料ガスとを混合させて試料ガスをイオン化させ、イオン化された試料ガスのうちの分析目的物質を分析することを特徴とする大気圧イオン化質量分析方法。

【請求項2】 前記イオン発生用ガスの原子または分子のイオン化ポテンシャルは、前記分析目的物質の原子または分子のイオン化ポテンシャルよりも高いことを特徴とする請求項1に記載の大気圧イオン化質量分析方法。

【請求項3】 前記イオン発生用ガスの原子または分子のプロトン親和力は、前記分析目的物質の原子または分子のプロトン親和力よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の大気圧イオン化質量分析方法。

【請求項4】 前記イオン発生用ガスの原子または分子の電子親和力は、前記分析目的物質の原子または分子の電子親和力よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の大気圧イオン化質量分析方法。

【請求項5】 前記試料ガスが空気であり、前記分析目的物質が窒素酸化物であり、前記イオン発生用ガスの原子がアルゴンであることを特徴とする請求項1または2に記載の大気圧イオン化質量分析方法。

【請求項6】 前記試料ガスが空気であり、前記分析目的物質が窒素酸化物であり、前記イオン発生用ガスの原子がキセノンであることを特徴とする請求項1または2に記載の大気圧イオン化質量分析方法。

【請求項7】 イオン発生部に一次イオン発生用ガスを供給して一次イオンを予め発生させ、この一次イオンをイオン発生部から混合部に供給し、混合部においてこの一次イオンと混合部に供給された試料ガスとを混合させて試料ガスをイオン化させ、イオン化された試料ガスのうちの分析目的物質を分析することを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項8】 電極を有し一次イオン発生用ガスが供給されるイオン発生部と、このイオン発生部に取込口によって連通され試料ガスが供給される混合部と、この混合部において前記イオン発生部側に配置された第1電極および前記イオン発生部と反対側に配置された第2電極と、質量分析手段を有し前記混合部に細孔によって連通された質量分析部とを備えていることを特徴とする請求項7に記載の大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項9】 前記試料ガスの供給路には、水分、有機物、その他の不純物を除去する純化装置が介設されていることを特徴とする請求項7または8に記載の大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項10】 前記純化装置はモレキュラシーブを備えており、モレキュラシーブの温度を80～110℃に保った状態で前記試料ガスが所定の時間流されることに

より、前記水分、有機物、その他の不純物を除去するように構成されていることを特徴とする請求項9に記載の大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項11】 前記一次イオン発生用ガスの供給路には、水分、有機物、その他の不純物を除去する純化装置が介設されていることを特徴とする請求項7、8、9または10に記載の大気圧イオン化質量分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧イオン化質量分析技術、特に、一酸化窒素（NO）や二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）等の窒素酸化物（以下、NO<sub>x</sub>という。）を分析する技術に関し、例えば、大気や呼気等の構成物質に酸素と窒素を含みイオン源内で一酸化窒素や二酸化窒素等を生成し易い性質を持つ試料ガスに含まれる微量の一酸化窒素や二酸化窒素等を高感度に検出し定量するのに利用して有効な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、大気圧イオン質量分析装置（Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer。以下、APIMSという。）は、超微量分析が必要とされる分野、例えば、超高純度ガスを必要とする半導体プロセスにおいて不可欠な計測装置になっている。

【0003】従来のAPIMSとしては、特開平6-3110091号公報に記載されているものがある。このAPIMSはイオン発生部と混合部と試料導入部とを備えており、イオン発生部において一次イオン発生用ガスの放電によって生成した一次イオンが混合部において試料ガスと混合され、イオン-分子反応によって試料ガスに含まれる目的物質がイオン化される。混合部において生成したイオンは第1電極と第2電極において形成した電界で細孔に輸送される。細孔を通過して質量分析部に導入されたイオンは質量分離されて検出される。このAPIMSによれば、固体シリコンの堆積によるイオン源内の汚染を低下させることができるため、安定に長時間のイオン化が可能になり、かつ、観測イオン量を増大させることができるため、高感度の分析が可能になる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記したAPIMSにおいては、半導体装置の製造工場のクリーンルームのクリーンエアや大気、人間や動物の呼気、触媒処理された自動車の排気ガス等に含まれる超微量の一酸化窒素や二酸化窒素等のNO<sub>x</sub>（窒素酸化物）を分析しようとした場合には、次のような理由によって分析することができないという問題点があることが本発明者によって明らかにされた。すなわち、大気や呼気等の構成成分である酸素ガスおよび窒素ガスからコロナ放電等の放電によるイオン化によって一酸化窒素や二酸化窒素等のNO<sub>x</sub>が生成されてしまうため、大気や呼気等に元

々含まれている分析目的物質である一酸化窒素や二酸化窒素等のNO<sub>x</sub>を分析することができない。

【0005】本発明の目的は、一次イオン化によって生成される物質と同一の目的物質についても高感度に検出し定量することができる大気圧イオン化質量分析技術を提供することにある。

【0006】本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願において開示される発明のうち代表的なものの概要を説明すれば、次の通りである。

【0008】すなわち、大気圧イオン化質量分析装置は、電極を有し一次イオン発生用ガスが供給されるイオン発生部と、このイオン発生部に取込口によって連通され試料ガスが供給される混合部と、この混合部において前記イオン発生部側に配置された第1電極および前記イオン発生部と反対側に配置された第2電極と、質量分析手段を有し前記混合部に細孔によって連通された質量分析部とを備えている。

【0009】前記した手段において、イオン発生部に一次イオン発生用ガスが導入され、電極によってイオン化されて一次イオンが生成される。この際、イオン化されるガスは分析目的物質成分を含んでいないため、イオン発生部において分析目的物質が発生することは無い。発生された一次イオンは一次イオン発生用ガスとともに混合部に導入され、試料ガスと混合される。混合部において、試料ガスは一次イオンによるイオン-分子反応によってイオン化される。イオン化された試料ガスは質量分析部に導入され分析される。この際、混合部において試料ガスと混合させて試料ガスをイオン化させることにより、分析に際しての分析目的物質の生成が防止されているため、試料ガスに含まれた微量の分析目的物質を高感度に分析することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】図1は本発明の一実施の形態であるAPIMSを示す正面断面図である。図2および図3はその作用を説明するための各拡大断面図である。図4はその効果を説明するための各線図である。

【0011】本実施形態において、本発明に係る大気圧イオン化質量分析方法は、図1に示されているAPIMSによって実施される。なお、以下の説明においては、Aという分子または原子の正イオンを{A<sup>+</sup>}と表記し、一次イオン発生用ガスとしてアルゴン(Ar)ガスが使用され、試料ガスとして乾燥空気(N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)が使用され、試料ガスに含まれる分析目的物質が一酸化窒素に設定された場合を例にとって説明する。

【0012】APIMS10は質量分析部11を形成するチャンバ12を備えており、チャンバ12には真空ボ

ンプ(図示せず)によって真空排気される排気口13が開設されている。チャンバ12の一側壁の一部には肉厚のシリンダ形状に形成された第1ホルダ14が挿入されて固定されており、第1ホルダ14の中空部にはイオン発生部15が形成されている。

【0013】第1ホルダ14の外側端面には円形リング形状に形成された第2ホルダ16が当接されて固定されており、第2ホルダ16の内周には円筒形状に形成されたガラス管17が同心に保持されている。第2ホルダ16の外側端面には円盤形状に形成された第3ホルダ18が当接されて固定されており、第3ホルダ18の中心線上には針電極用電源19Aに接続された針電極19がガラス管17と同心に保持されている。第3ホルダ18には一次イオン発生用ガス導入口20がガラス管17の中空部に連通するように開設されており、一次イオン発生用ガス導入口20にはアルゴンガスからなる一次イオン発生用ガス(以下、イオン発生用ガスという。)1が導入されるようになっている。

【0014】第1ホルダ14の内側端面には絶縁材料が使用されて円形リング形状に形成された第4ホルダ21が当接されて固定されており、第4ホルダ21には第1電極用電源22に接続された第1電極23が保持されている。第1電極用電源22の中心線上には円形孔形状に形成された取込口24が、針電極19に対向するように開設されている。第4ホルダ21の反対側の端面には絶縁材料が使用されて円形リング形状に形成された第5ホルダ25が当接されて固定されており、第5ホルダ25には第2電源26に接続された第2電極27が保持されている。第2電極27の中心線上には細孔28が開設されており、第2電極27の反対側の端面には細孔28を質量分析手段に連通させるための連通管29が接続されている。第1電極23と第2電極27との間には混合部30が形成されている。

【0015】第1ホルダ14、第4ホルダ21および第1電極23には試料ガス導入路31が混合部30の内部とチャンバ12の外部とを連絡するように開設されており、試料ガス導入路31には試料ガスとしての乾燥空気(以下、試料ガスという。)2が供給されるようになっている。試料ガス導入路31に供給された試料ガス2は混合部30に導入されるようになっている。

【0016】第1ホルダ14にはイオン発生部用排気路32がイオン発生部15とチャンバ12の外部とを連絡するように開設されており、この排気路32はイオン発生部15の内部の余剰ガス3を排気するようになっている。また、第1ホルダ14、第4ホルダ21および第1電極23には混合部用排気路33が混合部30の内部とチャンバ12の外部とを連絡するように開設されており、この排気路33は混合部30の内部の余剰ガス4を排出するようになっている。

【0017】次に、本発明の一実施の形態である大気圧

イオン化質量分析方法を前記構成に係るAPIMS10が使用される場合について説明する。

【0018】一次イオン発生用ガス導入口20に供給されたアルゴンガスからなるイオン発生用ガス1は、ガラス管17を流通してイオン発生部15に導入され、針電極19の先端で発生するコロナ放電によってイオン化される。これにより、図2に示されているように、イオン発生部15には一次イオン $\{Ar^+\}$ （以下、一次イオンという。）5が生成される。

【0019】イオン発生部15に導入されたイオン発生用ガス1の一部は第1電極23の取込口24から混合部30に図2に示されているように流れ込む。一次イオン5はこのガスの流れ、および、針電極19と第1電極23との電位差によって混合部30に取り込まれる。針電極19と第1電極23の電位差は、針電極19が接続された針電極用電源19Aと第1電極23が接続された第1電極用電源22とによって与えられる。

【0020】イオン発生部15に導入されたイオン発生用ガス1の残りの余剰ガス3は、図1に示されているようにイオン発生部用排気路32を通じてチャンバ12の外部へ排出される。この余剰ガス3の排気流量をイオン発生用ガス1の供給流量よりも小さく制御することにより、混合部30からイオン発生部15への試料ガス2の逆流を低減させることができる。

【0021】分析目的物質である一酸化窒素6を含んだ試料ガス2は試料ガス導入路31に供給され、混合部30に導入される。混合部30に導入された試料ガス2が一次イオン5と混合すると、窒素原子、酸素原子および一酸化窒素分子のイオン化ポテンシャルはアルゴン原子のそれよりも低いため、イオン-分子反応によって図3に示されているように、窒素原子陽イオン $\{N_2^+\}$ 8、酸素原子陽イオン $\{O_2^+\}$ 9、一酸化窒素陽イオン $\{NO^+\}$ 7としてイオン化される。この際、分析目的物質である一酸化窒素分子のイオン化ポテンシャルは酸素原子および窒素原子のそれよりも低いため、一酸化窒素陽イオン $\{NO^+\}$ 7が高効率をもって生成される。

【0022】他面、混合部30におけるイオン-分子反応はきわめて穏やかなイオン化反応であることによって分子の励起や解離などが抑制されるため、試料ガス2である乾燥空気自体の窒素原子と酸素原子とのイオン化反応によって、乾燥空気自体から分析目的物質である一酸化窒素分子およびその陽イオンが生成されてしまう現象は発生しない。したがって、試料ガス2に元来含まれた分析目的物質である一酸化窒素6の分子以外に、試料ガス2の乾燥空気から新たに一酸化窒素分子が生成されることはないし、この一酸化窒素分子がイオン化されて一酸化窒素分子イオンが生成されることもない。

【0023】以上のようにして混合部30においてイオン化された本来の分析目的物質である一酸化窒素陽イ

ン $\{NO^+\}$ 7は、窒素原子陽イオン $\{N_2^+\}$ 、酸素原子陽イオン $\{O_2^+\}$ と共に、図3に示されているように、細孔28から連通管29に吸引されて質量分析部11の質量分析手段に送給される。

【0024】すなわち、混合部30内の一酸化窒素陽イオン7、窒素原子陽イオン8、酸素原子陽イオン9は、第1電極23と第2電極27との間の電位差によって第2電極27の細孔28を通して高真空の質量分析部11の連通管29に吸引される。第1電極23と第2電極27の電位差は第1電極23が接続された第1電極用電源22と、第2電極27が接続された第2電極用電源26とによって与えられる。

【0025】質量分析手段において分析が実行されるに際して、混合部30から質量分析手段に供給されて来る一酸化窒素陽イオン7は試料ガス2に元来含まれた分析目的物質である一酸化窒素6がイオン化されたものだけであり、しかも、試料ガス2に元来含まれた分析目的物質である一酸化窒素6は混合部30において高効率をもってイオン化されたものであるため、質量分析手段は試料ガス（乾燥空気）2に元来含まれた分析対象物質である一酸化窒素6についての分離分析を高感度に行うことになる。

【0026】図4は試料ガスが一酸化窒素や二酸化窒素等の $NO_x$ を含まない乾燥空気である場合の分析結果を示す質量スペクトルの線図であり、(a)は比較例を示しており、(b)は本実施の形態を示している。

【0027】図4において、縦軸にはイオン強度(A)が、横軸には質量数がそれぞれ取られている。(a)の比較例は従来例に相当し、イオン発生用ガス1と試料ガス2とがイオン発生部15に共に導入されて、試料ガス2がイオン化された場合である。(b)は前記実施形態の通り、混合部30において一次イオン5と試料ガス2とが混合されてイオン化される場合である。但し、試料ガス2としては一酸化窒素や二酸化窒素等の $NO_x$ を含まないように予め調製された乾燥空気である標準ガスが使用されている。

【0028】図4(a)のスペクトルによれば、質量数[30]の一酸化窒素イオン $\{NO^+\}$ および質量数[46]の二酸化窒素イオン $\{NO_2^+\}$ が検出されていることが分かる。試料ガスとして前記した標準ガスが使用されているため、これらのイオンは検出されない筈である。したがって、これは、イオン発生部15のコロナ放電によってイオン発生部15に導入された試料ガスである乾燥空気の窒素および酸素から質量数[30]の一酸化窒素イオン $\{NO^+\}$ および質量数[46]の二酸化窒素イオン $\{NO_2^+\}$ が生成されてしまったことを、示している。

【0029】図4(b)のスペクトルによれば、質量数[30]、[46]のピークは検出されていない。試料ガスとして前記した標準ガスが使用されているため、質

量数〔30〕の一酸化窒素イオン〔NO<sup>+</sup>〕および質量数〔46〕の二酸化窒素イオン〔NO<sub>2</sub><sup>+</sup>〕が検出されないのが本来である。これは、前記実施形態においては試料ガスである乾燥空気の窒素および酸素から質量数〔30〕の一酸化窒素イオン〔NO<sup>+</sup>〕および質量数〔46〕の二酸化窒素イオン〔NO<sub>2</sub><sup>+</sup>〕が生成されないことを実証していることを意味している。

〔0030〕図4により、本実施形態によれば、乾燥空気の窒素および酸素からイオン化によって一酸化窒素や二酸化窒素等のNO<sub>x</sub>が生成されるのを防止することができることが実証される。その結果、本実施形態によれば、一酸化窒素や二酸化窒素等のNO<sub>x</sub>を含む乾燥空気が試料ガスに指定され、分析目的物質が一酸化窒素や二酸化窒素等のNO<sub>x</sub>と指定された場合であっても、分析目的物質を正確かつ高感度に分析する可能であることが証明されたことになる。

〔0031〕図5は本発明の他の実施形態であるAPIMSを示す回路図を含む模式図である。

〔0032〕本実施形態において、一次イオン発生用ガス導入口20には一次イオン発生用ガス供給路40が接続されている。一次イオン発生用ガス供給路40には上流側から順に、一次イオン発生用ガスであるアルゴンガスの供給源41、絞り弁42、圧力調整器43、流量調整器44および純化装置45が介設されている。純化装置45にはモレキュラシーブが使用されており、一次イオン発生用ガス供給路40を流通するアルゴンガス中の不純物を吸着して純化するようになっている。

〔0033〕試料ガス導入路31には試料ガス供給路49が接続されている。試料ガス供給路49には上流側から順に、イオン発生用ガスの標準ガス供給源51、絞り弁52、圧力調整器53、流量調整器54、コック55および純化装置56が介設されている。純化装置56にはキャリアガス供給路57が接続されており、キャリアガス供給路57には上流側から順に、キャリアガス58の供給源59、絞り弁60、圧力調整器61および流量調整器62が介設されている。また、純化装置56にはサンプルバック63がコック64を介して接続されている。

〔0034〕次に、本発明の他の実施の形態である大気圧イオン化質量分析方法を図5に示されているAPIMS10が使用される場合について説明する。

〔0035〕イオン発生用ガス1であるアルゴンガスは圧力調整器43によって一定圧力に保たれ、流量調整器44によって一定流量に調整されながら、純化装置45を通過して一次イオン発生用ガス導入口20に供給される。純化装置45を通過する際に、イオン発生用ガス1であるアルゴンガス中の不純物はモレキュラシーブに吸着されて除去される。

〔0036〕一次イオン発生用ガス導入口20に供給されたアルゴンガスからなるイオン発生用ガス1は、ガラ

ス管17を流通してイオン発生部15に導入され、針電極19の先端で発生するコロナ放電によってイオン化される。これにより、イオン発生部15には一次イオン5が生成される（図3参照）。

〔0037〕イオン発生部15に導入されたイオン発生用ガス1の一部は第1電極23の取込口24から混合部30に流れ込む。一次イオン5はこのガスの流れ、および、針電極19と第1電極23との電位差によって混合部30に取り込まれる（図3参照）。

〔0038〕一方、試料ガス導入路31に接続された試料ガス供給路49において、純化装置56の温度は、試料ガス2の中の目的分析物質である一酸化窒素分子を高速で透過させるための温度である80℃～110℃に保たれている。キャリアガス供給路57からはキャリアガス58としてクリーンエアが、圧力調整器61によって一定圧力に保たれ、流量調整器62によって一定流量に調整された状態で純化装置56に供給され、純化装置56を通過して混合部30に導入されている。

〔0039〕この状態で、窒素ガス中に一酸化窒素が0.1ppmだけ含有された標準ガスが試料ガス供給路49の標準ガス供給源51から試料ガス供給路49に供給される。標準ガス供給源51から供給された標準ガス50は圧力調整器53によって一定圧力に保たれ、流量調整器54によって一定流量に調整された状態で、数分間だけ純化装置56に供給される。この標準ガス50の供給によって、試料ガス供給路49の純化装置56のモレキュラシーブが一酸化窒素の飽和吸着量になるのを待つ。純化装置56のモレキュラシーブが飽和吸着量に達すると、標準ガス50の純化装置56に対する供給は停止される。

〔0040〕次いで、コック64が開かれることにより、サンプルバック63に貯留された試料ガスとしての大気や呼気が試料ガス供給路49の純化装置56に供給される。この際、純化装置56のモレキュラシーブは一酸化窒素については飽和吸着量に達しているため、純化装置56に供給された標準ガス50のうち一酸化窒素ガスだけを含有した窒素ガスが純化装置56を透過することができる。すなわち、水分や有機物等の分析の妨害物質は純化装置56のモレキュラシーブによって吸着される。

〔0041〕この結果、試料ガス供給路49からはクリーンエアであるキャリアガス58と、試料ガスとして分析目的物質である一酸化窒素を含んだ窒素ガスが供給されることになる。すなわち、純粋な試料ガス2がキャリアガス58によって試料ガス導入路31から混合部30に導入される。

〔0042〕以上のようにして混合部30に導入された試料ガス2が一次イオン5と混合すると、窒素原子、酸素原子および一酸化窒素分子のイオン化ポテンシャルはアルゴン原子のそれよりも低いため、イオン-分子反応

によって窒素原子陽イオン $\{N, +\}$  8、酸素原子陽イオン $\{O, +\}$  9、一酸化窒素陽イオン $\{NO, +\}$  7としてイオン化される(図4参照)。この際、分析目的物質である一酸化窒素分子のイオン化ポテンシャルは酸素原子および窒素原子のそれよりも低いため、一酸化窒素陽イオン $\{NO, +\}$  7が高効率をもって生成される。

【0043】他面、混合部30におけるイオン-分子反応はきわめて穏やかなイオン化反応であることによって分子の励起や解離などが抑制されるため、試料ガス2である乾燥空気自体の窒素原子と酸素原子とのイオン化反応によって、乾燥空気自体から分析目的物質である一酸化窒素分子およびその陽イオンが生成されてしまう現象は発生しない。したがって、試料ガス2に元来含まれた分析目的物質である一酸化窒素5の分子以外に、試料ガス2の乾燥空気から新たに一酸化窒素分子が生成されることはないし、この一酸化窒素分子がイオン化されて一酸化窒素分子イオンが生成されることもない。

【0044】以上のようにして混合部30においてイオン化された本来の分析目的物質である一酸化窒素陽イオン $\{NO, +\}$  7は、前記実施形態と同様に、窒素原子陽イオン $\{N, +\}$ 、酸素原子陽イオン $\{O, +\}$ と共に細孔28から連通管29に吸引されて質量分析部11の質量分析手段に送給される。

【0045】質量分析手段において分析が実行されるに際して、混合部30から質量分析手段に供給されて来る一酸化窒素陽イオン7は試料ガス2に元来含まれた分析目的物質である一酸化窒素6がイオン化されたものだけであり、しかも、試料ガス2に元来含まれた分析目的物質である一酸化窒素6は混合部30において高効率をもってイオン化されたものであるため、質量分析手段は試料ガス(乾燥空気)2に元来含まれた分析対象物質である一酸化窒素6についての分離分析を高感度に行うことになる。

【0046】以上本発明者によってなされた発明を実施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

【0047】一次イオン発生用ガスとしては、アルゴンガスを使用するに限らない。例えば、水分( $H_2O$ )の多い空気を試料ガス2とし、分析目的物質である一酸化窒素を分析する場合には、キセノン( $Xe$ )ガス等の水分と一酸化窒素との間にイオン化ポテンシャルのあるガスをイオン発生用ガス1として用いることにより、空気中の一酸化窒素を水分の影響を受けずに高感度に分析することができる。

【0048】また、一次イオン発生用ガスとしては、アルゴンガスおよびキセノンガス等の試料ガス中の分析目的物質の分子よりもイオン化ポテンシャルが高い原子または分子のガスを使用するに限らず、試料ガス中の分析目的物質の分子よりもプロトン親和力が小さい原子または分子のガス、および、試料ガス中の分析目的物質の分子よりも電子親和力が小さい原子または分子のガスを使用してもよい。

【0049】次の表1は代表的な原子および分子のイオン化ポテンシャル(Ionization Potential)、プロトン親和力(陽子親和力, Proton Affinity)、電子親和力(Electron Affinity)を示している。イオン化ポテンシャルの値が大きい分子ほどイオン化し難く、また、プロトン親和力および電子親和力の値が大きい分子ほどイオン化し易い。例えば、Arをイオン生成ガスとし、NO、NO<sub>2</sub>を分析目的物質とすれば、プラスイオンモードで分析が可能となり、また、O<sub>2</sub>をイオン生成ガスとしNO<sub>2</sub>を分析目的物質とすればマイナスモードで分析が可能になる。

【0050】



表1

イオン化ポテンシャル (eV)		プロトン親和力 (kcal/mol)		電子親和力 (eV)	
He	24.586	PH <sub>3</sub>	188.6	WF <sub>6</sub>	3.7
Ar	15.759	AsH <sub>3</sub>	179.2	NO <sub>2</sub>	2.275
N <sub>2</sub>	15.576	H <sub>2</sub> O	166.5	OH	1.8
H <sub>2</sub>	15.427	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	150.0	SiH <sub>3</sub>	1.4
SiF <sub>4</sub>	15.4	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	146	SiH	1.277
CO	14.013	SiH <sub>4</sub>	146	AsH <sub>2</sub>	1.27
Kr	13.999	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	143.6	PH <sub>2</sub>	1.25
CO <sub>2</sub>	13.769	CO	141.9	PH	1.028
CH <sub>4</sub>	12.704	CH <sub>4</sub>	132.0	AsH	1.0
H <sub>2</sub> O	12.614	CO <sub>2</sub>	130.9	CH	0.74
SiH <sub>3</sub>	12.40	Xe	118.6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.55
Xe	12.130	N <sub>2</sub>	118.2	CH <sub>3</sub>	0.5
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12.1	Kr	101.6	O <sub>2</sub>	0.44
O <sub>2</sub>	12.063	H <sub>2</sub>	101.3	CH <sub>2</sub>	0.21
SiH <sub>2</sub>	11.91	O <sub>2</sub>	100.9		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	11.521	Ar	88.6		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11.140	He	42.5		
NO <sub>2</sub>	9.78				
NO	9.25				

【0051】以上の説明では主として本発明者によってなされた発明をその背景となった利用分野である半導体装置の製造工場のクリーンルームのクリーンエアに含まれるNO<sub>x</sub>の分析に適用した場合について説明したが、それに限定されるものではなく、大気や人間の呼気、触媒処理された自動車の排気ガス等に含まれる超微量の一酸化窒素や二酸化窒素等のNO<sub>x</sub>を分析しようとする場合、さらには、廃棄物焼却処理施設から排気される排気ガス中に含まれるダイオキシン等の極微量の汚染物質の分析する場合等の大気圧イオン化質量分析技術全般に適用することができる。

【0052】

【発明の効果】本願において開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、次の通りである。

【0053】試料ガスに含まれた分析目的物質の大気圧イオン分析に際して、試料ガスに対する放電による試料ガス成分の原子または分子の分離再結合によって分析目的物質が生成されてしまう場合であっても、イオン発生部において予め発生させた一次イオンを混合部に供給し、混合部において試料ガスと混合させて試料ガスをイオン化させることにより、大気圧イオン分析に際しての分析目的物質の生成を防止することができるため、試料ガスに含まれた微量の分析目的物質を高感度に分析することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態であるAPIMSを示す正面断面図である。

【図2】その作用を説明するための一次イオン発生過程を示す各拡大部分断面図である。

【図3】同じく混合の過程を示す拡大部分断面図である。

【図4】その効果を説明するための各線図であり、(a)は比較例の場合を示しており、(b)は本実施形態の場合を示している。

【図5】本発明の他の実施の形態であるAPIMSを示す回路図を含む模式図である。

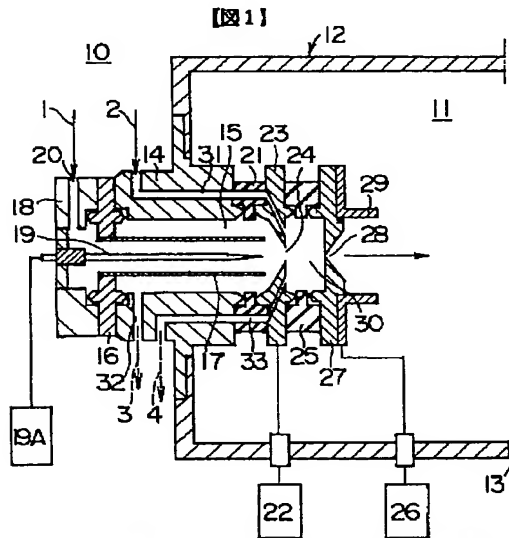
【符号の説明】

1…一次イオン発生用ガス、2…試料ガス、3…余剰ガス、4…余剰ガス、5…一次イオン、6…一酸化窒素、7…一酸化窒素陽イオン、8…窒素原子陽イオン、9…酸素原子陽イオン、10…APIMS（大気圧イオン化質量分析装置）、11…質量分析部、12…チャンバ、13…排気口、14…第1ホルダ、15…イオン発生部、16…第2ホルダ、17…ガラス管、18…第3ホルダ、19…針電極、19A…針電極用電源、20…一次イオン発生用ガス導入口、21…第4ホルダ、22…第1電極用電源、23…第1電極、24…取込口、25…第5ホルダ、26…第2電極用電源、27…第2電極、28…細孔、29…連通管、30…混合部、31…

13

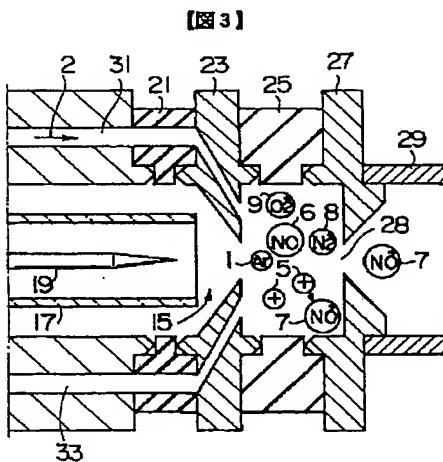
試料ガス導入路、32…イオン発生部用排気路、33…混合部用排気路、40…一次イオン発生用ガス供給路、41…アルゴンガスの供給源、42…絞り弁、43…圧力調整器、44…流量調整器、45…純化装置、49…試料ガス供給路、50…標準ガス、51…標準ガス供給\*

【図1】



1…一次イオン発生用ガス 2…試料ガス 15…イオン発生部  
19…針電極 30…混合部

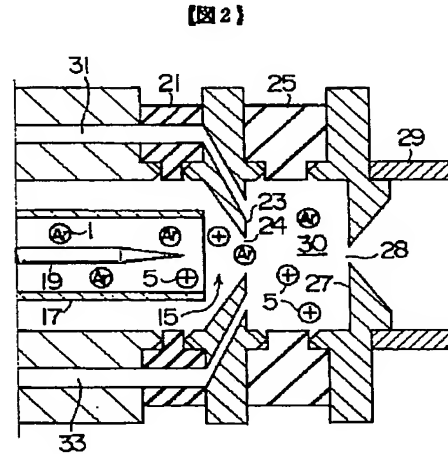
【図3】



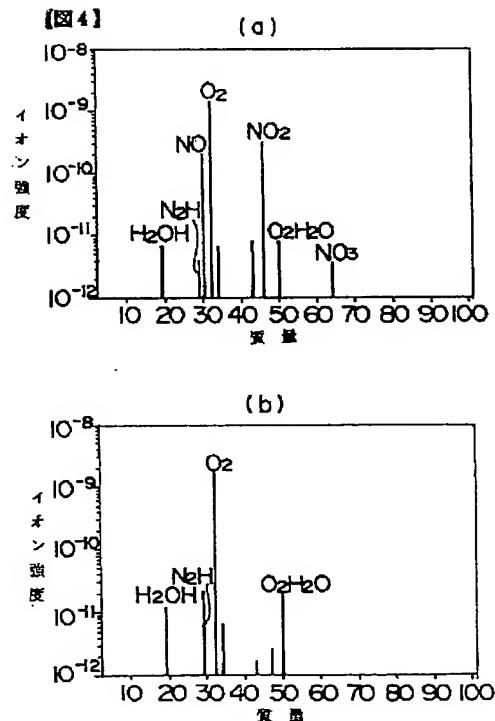
14

\*源、52…絞り弁、53…圧力調整器、54…流量調整器、55…コック、56…純化装置、57…キャリアガス供給路、58…キャリアガス、59…キャリア供給源、60…絞り弁、61…圧力調整器、62…流量調整器、63…サンプルバック、64…コック。

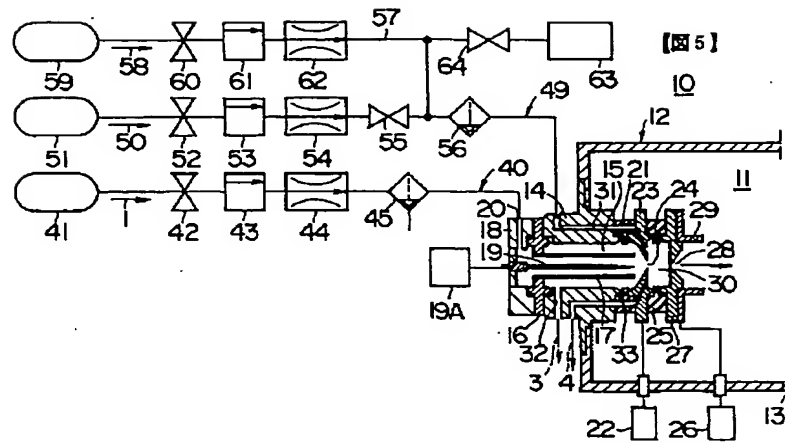
【図2】



【図4】



【圖5】



THIS PAGE BLANK (USPTO)